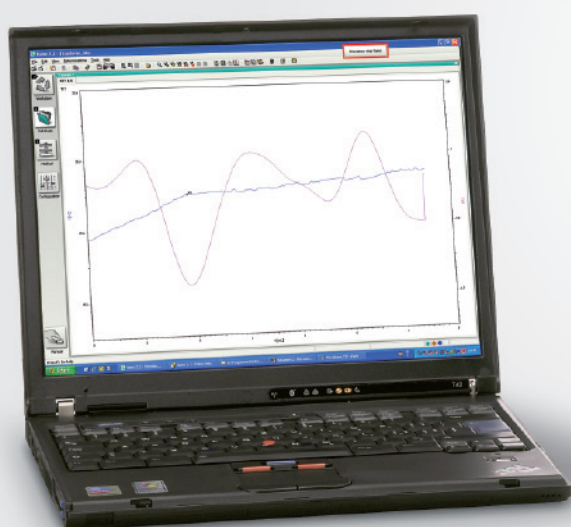


859 Titrotherm

tiamoTM
titration and more



Thermometrische Titration – die ideale Ergänzung zur potentiometrischen Titration

Was ist thermometrische Titration?

02

Die Titration ist die älteste und am weitesten verbreitete Methode der analytischen Chemie. In den letzten Jahrzehnten ist es dank potentiometrischen Sensoren (Elektroden) gelungen, ein weites Feld an Applikationen abzudecken und dadurch die potentiometrische Titration als Standardmethode in vielen Normen zu etablieren.

Aber nicht immer steht für ein gegebenes Problem auch eine passende Elektrode zur Verfügung. Zum einen gibt es nicht für jeden Analyten eine geeignete Elektrode, zum anderen kann die Probenmatrix die Elektrode stören oder gar unbrauchbar machen.

Das elektrochemische Potential ist aber nur eine der Möglichkeiten, den Fortschritt einer chemischen Reaktion zu bestimmen. Ein weitaus universellerer Parameter ist die Reaktionsenthalpie.

Jede chemische Reaktion ist mit einer Änderung der Reaktionsenthalpie (ΔH) verbunden.

$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$, wobei

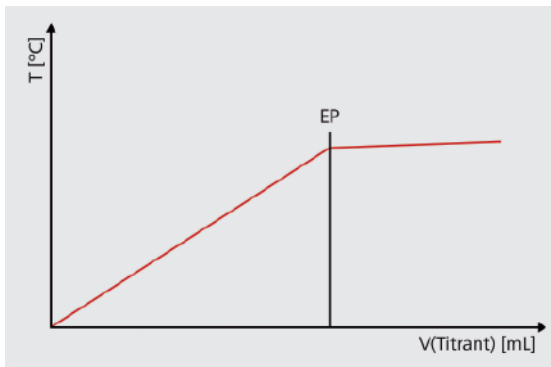
ΔG = Änderung der freien Reaktionsenergie

T = absolute Temperatur

ΔS = Änderung der Reaktionsentropie

Dies führt entweder zu einer Erhöhung (exotherme Reaktion) oder zu einer Reduzierung (endotherme Reaktion) der Temperatur der Probenlösung, solange die Reaktion abläuft. Für den Fall einer einfachen Reaktion bedeutet dies, dass die Änderung der Temperatur von der umgesetzten Stoffmenge des Produkts abhängig ist.

Bei einer thermometrischen Titration erfolgt also nur solange eine Temperaturveränderung als der zugegebene Titrant mit dem Analyten in der Probenlösung reagiert.



Schematische Darstellung einer thermometrischen Titrationskurve.



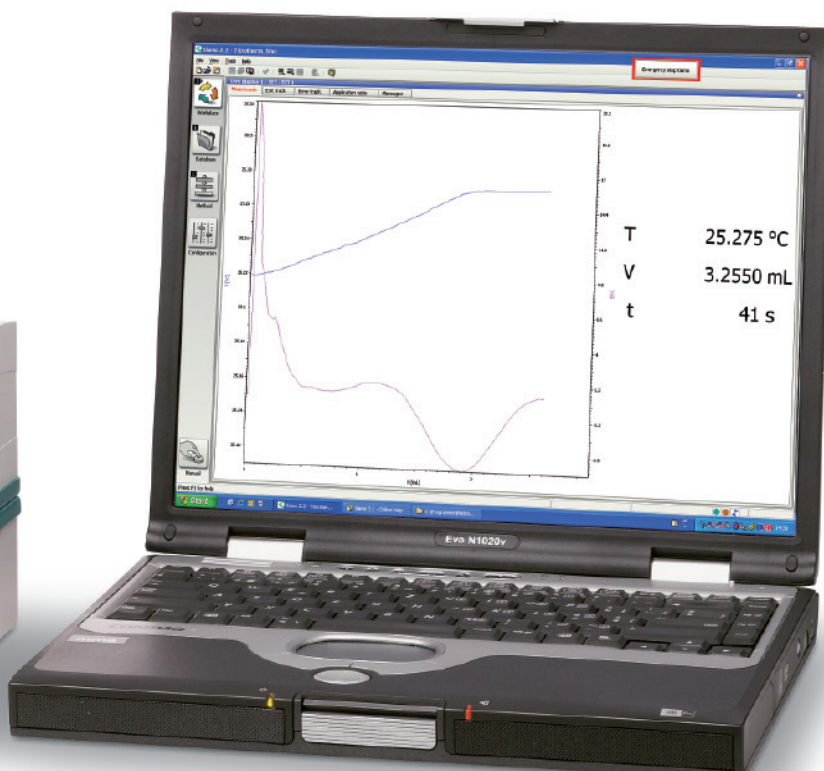
Vorteile der thermometrischen Titration

03

- Erprobtes Verfahren
- Einfaches Erlernen und komfortable Durchführung der thermometrischen Titration durch Einbindung der Methode in die **tiamo**TM Titrationssoftware
- Problemlöser für schwierige Proben, die nicht potentiometrisch zu titrieren sind
- Schnelle Resultate
- Keine Kalibrierung des Sensors notwendig
- Wartungsfreier Sensor
- Robuste Methode für den Routinebetrieb
- Für aggressive Medien geeignet
- Ein Sensor für alle Applikationen
- Keine Membran- oder Diaphragmaprobleme



tiamoTM
titration and more



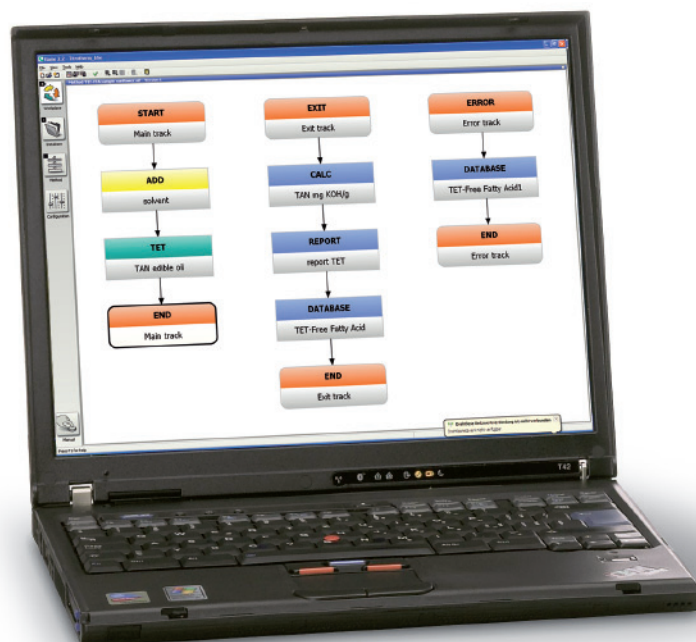
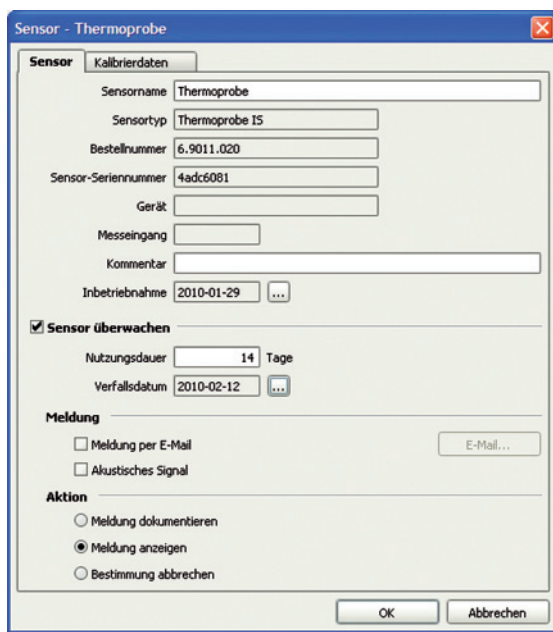
Titrotherm 859 – can you feel the heat?

04

Der Titrotherm 859 verbindet innovative Sensortechnologie mit dem Titrations-Know-how von Metrohm.

Der Titrotherm 859 – modernste USB-Technologie

Die einfache Handhabung des Titrotherm 859 zeigt sich schon bei der Installation. Dank modernster USB-Technologie wird das Gerät beim Anschliessen an den PC automatisch von der **tiamo™** Titrationssoftware erkannt und muss nicht manuell konfiguriert werden. Gleiches gilt für alle an den Titrotherm angeschlossenen Dosiereinheiten, Rührer und Sensoren.



tiamo™ – alles im Blick, alles im Griff

Die universelle, übersichtliche **tiamo™** Software erlaubt die schnelle Anpassung der Titrationsparameter an die jeweiligen Methode und damit eine schnelle, zielführende Methodenentwicklung sowie eine schnelle, einfache Erzeugung von Resultaten.

Die Software ermittelt die Endpunkte aufgrund der ersten und zweiten Ableitung der Titrationskurve; mit zusätzlichen Optimierungsparametern lässt sich die Reproduzierbarkeit noch steigern. Die Reporterstellung erfolgt durch manuellen oder automatischen Export der Titrationsdaten in ein frei gestaltbares, methodenspezifisches Formblatt.

05

The software interface displays the following configuration details across the windows:

- Gerät:** GeräteName: 859_1, Gerätetyp: 859 Titrotherm
- Dosierer:** Dosierer: 1, Lösung: BaCl2
- Sensor:** Messeingang: 1, Sensor: Thermoprobe
- Rührer:** Rührer: 2, Rührgeschwindigkeit: 8, Automatisch ausschalten
- Startbedingungen:** Startvolumen: 0 mL, Dosierrate: maximal mL/min, Pause: 20 s
- Titrationsparameter:** Dosierrate: 7 mL/min, Filterfaktor: 50, Dämpfung bis: 0.5 mL
- Abbruchbedingungen:** Stoppvolumen: 3.0 mL, Stoppmesswert: aus °C, Stoppzeit: aus s, Stoppsteigung: < aus °C/mL, Zusatzvolumen nach Stopp: 0.5 mL, Füllrate: maximal mL/min
- Thermometrische Auswertung:** Auswertungsstart: 0.5 mL
- Endpunkte:**
 - Aufsteigend sortieren nach Volumen
 - Absteigend sortieren nach Peakhöhe

Reaktionstyp	EP-Kriterium
1 exotherm	-20



Automation rechnet sich!

Zunehmendes Probenaufkommen, zeitaufwendige Proben-
vorbereitung und unbeaufsichtigter Betrieb über Nacht
rechtfertigen schnell den Einsatz von Probenwechslern.
Der Titrotherm 859 verfügt über die zum Steuern von
Probenwechslern erforderliche Intelligenz. Zusammen mit
den Probenwechslern 814 USB Sample Processor und
815 Robotic USB Sample Processor XL bietet der 859
Titrotherm bei niedrigen Investitionskosten einen hohen
Automationsgrad.

Sensationell: Einfach den Probenwechsler an die USB-
Schnittstelle des Titrotherm anschliessen und schon er-
öffnet sich Ihnen die Welt der Automation.



Thermoprobe – schnell, präzise und robust

Der auf Halbleitertechnologie basierende Temperaturfühler (Thermistor) verfügt über beeindruckende Eigenschaften: Seine Ansprechzeit beträgt nur 0,3 s und seine Auflösung 10^{-5} K. Damit ist der Thermoprobe der ideale Sensor für die thermometrische Titration, da er jeder Temperaturveränderung schnell und präzise folgen kann.

Das chemikalienresistente Gehäuse aus Glas verleiht dem Sensor eine hervorragende Beständigkeit in vielen organischen Lösungsmitteln und aggressiven Medien.



07

Die Dosino-Technologie – präzises und einfaches Dosieren

Die Dosino-Technologie von Metrohm hat in der volumetrischen Titration einen neuen Standard definiert. Die Dosiereinheit wird mitsamt dem Antriebsmotor auf die Reagenzflasche montiert und garantiert so maximale Präzision bei minimalem Platzbedarf. Der Titrator und zwei Büretten benötigen kaum mehr Grundfläche als das Format DIN A5.





Was kann die thermometrische Titration?

Die thermometrische Titration ist eine vielseitig anwendbare Bestimmungsmethode und eine ideale Ergänzung zur potentiometrischen Titration. Im Prinzip eignet sie sich für jede Reaktion, die eine ausreichend grosse Temperaturveränderung in der Probenlösung bewirkt.

Besonders geeignet ist sie dabei für Applikationen,

- für die kein geeigneter potentiometrischer Sensor zur Verfügung steht
- für die keine geeignete Bezugs elektrode vorhanden ist
- bei denen die Probe die Elektrode stört oder gar unbrauchbar macht
- bei denen kein für die Potentiometrie geeignetes Lösungsmittel verfügbar ist

Typische Applikationen der thermometrischen Titration:

Analyt	Matrix	Titriermittel
Natrium	Salze, Prozesslösungen, Lebensmittel	Al (NO ₃) ₃ / KNO ₃ -Lösung
FFA (freie Fettsäuren)	Speiseöle und Speisefette	KOH in Isopropanol (2-Propanol)
TAN (Total Acid Number)	Mineralölprodukte, Speiseöle, Biodiesel	KOH in Isopropanol (2-Propanol)
Kaustik, Aluminium, Karbonat	Bayer Liquor (Aluminiumherstellung)	HCl, KNaC ₂ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O, KF
Säuremischungen (HF, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ ...)	Galvanikbäder (HF-haltig)	NaOH

Eine Übersicht zu weiteren Applikationen finden Sie auf www.titrotherm.com

Applikationsbeispiel 1:

Direkte Bestimmung von Natrium in Lebensmitteln am Beispiel von Ketchup

Da die direkte Bestimmung von Natrium mittels Atomabsorptionspektroskopie (AAS) oder Induktiv gekoppelter Plasamassenspektroskopie (ICP-MS) sehr teure und zeitaufwendige Verfahren sind, die zudem einen hohen Investitionsaufwand in die Infrastruktur voraussetzen, wird häufig auf die indirekte Bestimmung mittels der quantitativen Analyse von Chlorid zurückgegriffen. Dies kann allerdings zu sehr ungenauen Ergebnissen führen, da das Natrium in Lebensmitteln auch in Form von Natriumbenzoat oder Mononatriumglutamat vorkommen kann. Auch das Chlorid kann als Kaliumiodid in grösseren Mengen vorliegen, so dass nicht von einem molaren 1:1 Verhältnis von Chlorid- zu Natriumionen ausgegangen werden kann.

Diese Applikation zeigt wie sich mittels thermometrischer Titration mit relativ geringem Kosten- und Zeitaufwand das Natrium direkt bestimmen lässt: Dabei titriert man die homogenisierte Probe in der Gegenwart von Ammoniumhydrogendifluorid bei \sim pH 3 thermometrisch mit einer standardisierten, aluminiumhaltigen Lösung, welche einen stöchiometrischen Überschuss an Kaliumionen enthält. Dies ergibt eine exotherme Reaktion mit der Bildung von unlöslichem NaK_2AlF_6 (Elpasolit):



Reagenzien:

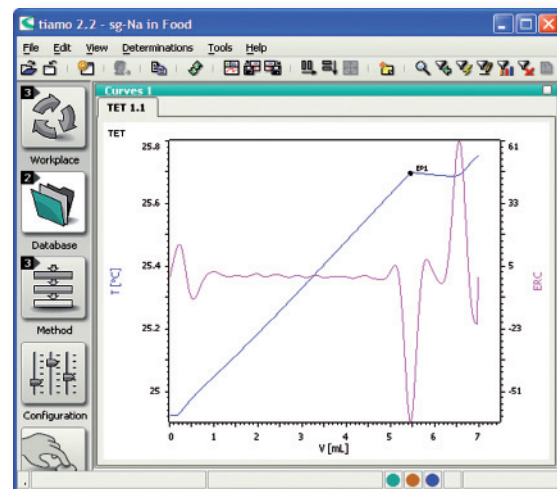
Titrant: Gemisch aus 0.5 mol/L $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$,

1.1 mol/L KNO_3 Lösung

Komplexierungsreagenz: 300g/L $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$

Analyse:

Zu 5 - 10 g Ketchup (abhängig vom Na-Gehalt) 5 mL Komplexierungsreagenz ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ Lösung) zugeben, mit DI Wasser auf 35 - 40 mL auffüllen, ca. 60 Sekunden rühren, und anschliessend bis zum EP thermometrisch titrieren.



Applikationsbeispiel 2:

Analyse einer Säuremischung Phosphorsäure/Salpetersäure

Diese Säuremischung aus dem Herstellungsprozess für Kunstdünger kann nur aufgeschlüsselt werden, wenn der dritte Endpunkt – der ausschliesslich dem dritten Proton der Phosphorsäure zuzuordnen ist – eindeutig bestimmt werden kann.

Mit einer gewöhnlichen pH-Elektrode wäre dies in wässriger Lösung nicht möglich, da das elektrochemische Potenzial der Abspaltung zu gering ist. Im Gegensatz dazu kann der dritte Endpunkt mittels thermometrischer Titration sehr einfach – und vor allem sehr schnell – bestimmt werden. Die Berechnung der einzelnen Säurekonzentrationen erfolgt dann aus den Abständen der Endpunkte.

Reagenzien:

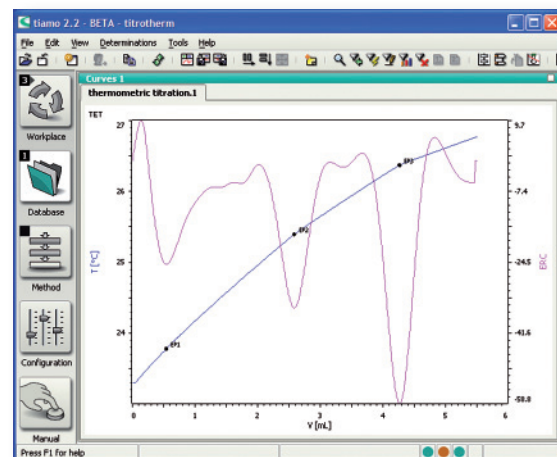
Titrant: $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$

Lösungsmittel/Konditionierlösung: 180 g/L NaCl Lösung (zur Hydrolyse der Hexafluorsilikatsäure)

Titrationrate: 5 mL/min

Applikation:

0.7 mL (etwa 1 g) der Säuremischung aus dem Düngerherstellungsprozess werden exakt in ein sauberes, trockenes Titrationsgefäss eingewogen. 30 mL der 180 g/L NaCl Lösung dazugeben und etwa 30 min stehen lassen, so dass die ganze darin enthaltene Hexafluorsilikatsäure komplett hydrolysiert wird. Mit $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$ titrieren.

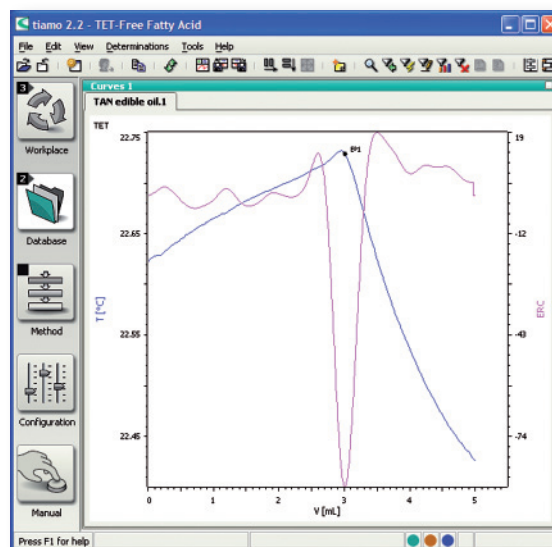




Katalytisch verstärkte thermometrische Titration

Bei sehr tiefen Probenkonzentrationen oder bei niedrigen molaren Reaktionsenthalpien reicht die Temperaturveränderung während der Titration oft nicht aus, um den Endpunkt eindeutig zu bestimmen. Mit einem cleveren Trick kann man aber solchen Reaktionen – nicht nur im sprichwörtlichen Sinn – auf die Sprünge helfen. So zum Beispiel bei der Bestimmung sehr kleiner Mengen an organischen

Säuren mit dem Titranten $c(\text{KOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$ in Isopropanol. Hier erleichtert die Zugabe einer kleinen Menge Paraformaldehyd die Endpunktsfindung, denn sofort nach Erreichen des Endpunkts (d.h. sobald überschüssige Hydroxidionen vorhanden sind), setzt die basenkatalysierte Hydrolyse des Paraformaldehyds ein. Diese stark endotherme Reaktion liefert nun einen scharfen Endpunkt.



Katalytisch verstärkte thermometrische Titration.

Nach Erreichen des Endpunkts katalysieren die überschüssigen Hydroxidionen die endotherme Hydrolyse des zugesetzten Paraformaldehyds.

Bestellinformationen

2.859.1010 Titrotherm 859
USB-fähiger thermometrischer Titrator mit zwei Messeingängen für Thermoprobe
Vier MSB-Anschlüsse für 800 Dosino und Rührer.

Inklusive

- 6.9011.020 Thermoprobe
- 2.800.0010 Dosino
- 2.802.0010 Stabrührer
- 2.804.0010 Titrierstand 804 ohne Stativ
- 6.3032.210 Dosiereinheit 10 mL
- 6.2151.000 Kabel USB A – Mini-DIN 8P
- 6.1414.010 Titriergefäß Oberteil NS
- 6.1415.210 Titriergefäß Unterteil 10 - 90 mL
- 6.2026.010 Stativstange mit Halterung
- 6.2013.010 Stelling
- 6.2021.020 Elektrodenhalter
- 6.6056.231 **tiamo™ 2.3** light CD: 1 Lizenz

Optionales Zubehör

- 6.9011.040 Thermoprobe HF resistent
- 6.2061.010 Flaschenhalter zu Dosino
- 6.2065.000 Stapelrahmen zu 846 Dosing Interface
- 6.1450.210 PFA Titriergefäß Unterteil 10 - 90 mL
- 6.3032.120 Dosiereinheit 2 mL
- 6.3032.150 Dosiereinheit 5 mL
- 6.3032.220 Dosiereinheit 20 mL
- 6.3032.250 Dosiereinheit 50 mL



Empfohlene Systemvoraussetzung für die Titrationssoftware **tiamo™ 2.3** oder höher

Prozessor	Pentium 4; Taktfrequenz 1 GHz
Arbeitsspeicher	1 GB (Windows™ 2000 / Windows™ XP) 2 GB (Windows™ Vista)
Freier Fest- Plattenspeicher	Programm: 500 MB Daten: 2 GB (für ca. 5'000 Bestimmungen)
Betriebssystem	Windows™ 2000 SP4 Windows™ XP Professional SP2 Windows™ Vista Windows™ 7
Anschlüsse	freier USB-Anschluss

www.metrohm.com

